

# Die Darstellung atomaren Wasserstoffs bei höheren Drucken

Kroepelin, Hans  
Vogel, Erwin  
Kremser, G.

Veröffentlicht in:  
Abhandlungen der Braunschweigischen  
Wissenschaftlichen Gesellschaft Band 6, 1954, S. 73-83



Friedr. Vieweg & Sohn, Braunschweig

# Die Darstellung atomaren Wasserstoffs bei höheren Drucken

Von H. Kroepelin und E. Vogel, mitbearbeitet von G. Kremser\*)

Mit 3 Abbildungen

*Summary: Pure and dry hydrogen is partially dissociated into atoms on a tungsten filament at 2500° K at pressures of about 20 mm Hg. This filament is mounted in a quartz tube (diam. 17 mm) the walls of which are covered with an anticatalytic layer. The tube is surrounded by a water jacket. The mixture of atomic and molecular hydrogen is hereby cooled to room temperature. A stream of cold hydrogen with a constant content of some percentage of atoms during several hours is obtainable for preparatory purposes.*

1. Wir haben bereits im Jahre 1935 [1] über die Einwirkung von atomarem Wasserstoff auf wäßrige Lösungen anorganischer Salze berichtet sowie über einige Reaktionen von Wasserstoffatomen mit flüssigen organischen Verbindungen [2]. Über die Darstellung des atomaren Wasserstoffs bei Drucken von einigen Zentimetern Quecksilber ist bisher nur eine kurze Mitteilung [3] erschienen, eine ausführliche Darstellung geben wir jetzt. Da unsere Versuche durch äußere Umstände von 1935 an unterbrochen waren, mußten wir im Jahre 1950 die Apparatur neu aufbauen. Wir konnten bei dieser Gelegenheit die 15 Jahre früher erhaltenen Ergebnisse bestätigen.

Das Prinzip unserer Methode besteht darin, nach dem Vorgang I. Langmuirs [4] reinen Wasserstoff an einem glühenden Wolframdraht thermisch zu dissoziieren, den heißen, atomaren Wasserstoff enthaltenden Gasstrom abzukühlen und ihn möglichst rasch in ein Reaktionsgefäß einzuleiten. Entscheidend ist dabei, daß die Wasserstoffatome nicht an der Kühlfläche rekombinieren.

2. Der Dissoziationsgrad des Wasserstoffs wurde nach den von H. Zeise [5] errechneten Werten der Dissoziationskonstante für verschiedene Drucke und Temperaturen von uns errechnet; er ist  $\alpha = \sqrt{Kp/4p + K_p}$ , und in der Abb. 1 in Prozenten des dissoziierten  $H_2$  wiedergegeben. (Eine vollständige Mitteilung der errechneten Tabelle erübrigt sich, da inzwischen derartige Tabellen auch von anderer Seite publiziert worden sind.) Bei einem Druck von 30 mm Hg erhält man z. B. schon bei 2600 °K eine Gleichgewichtskonzentration von 10,4% gespaltenem  $H_2$ , d. h. einen Partialdruck an Wasserstoffatomen von über 5,5 mm Hg. Da man aber nicht den gesamten Wasserstoff auf diese Temperatur bringen kann und sich eine Rekombination auf dem Wege zum Reaktionsgefäß nicht ganz vermeiden läßt, liegen die praktisch erreichten Ausbeuten tiefer. Immerhin wurden im Reaktionsgefäß noch Dissoziationsgrade von einigen Prozenten gemessen (s. w. u.).

3. Die Apparatur besteht aus den Reinigungsvorrichtungen für den Wasserstoff, dem Aktivierungsgefäß und dem Reaktionsgefäß bzw. Kalorimeter.

\*) Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Erlangen und dem Institut für Chemische Technologie der T. H. Braunschweig.

a) Die Reinigung des Wasserstoffs muß sehr sorgfältig erfolgen, damit die zum Aufheizen des Wasserstoffs benutzte Wolframwendel nicht beschädigt wird, vor allem sind die geringsten Spuren freien oder gebundenen Sauerstoffs fernzuhalten. Sauerstoff würde mit Wolfram sofort ein blaues Oxyd bilden, das sich an der Wand des Aktivierungsgefäßes niederschlägt. Durch

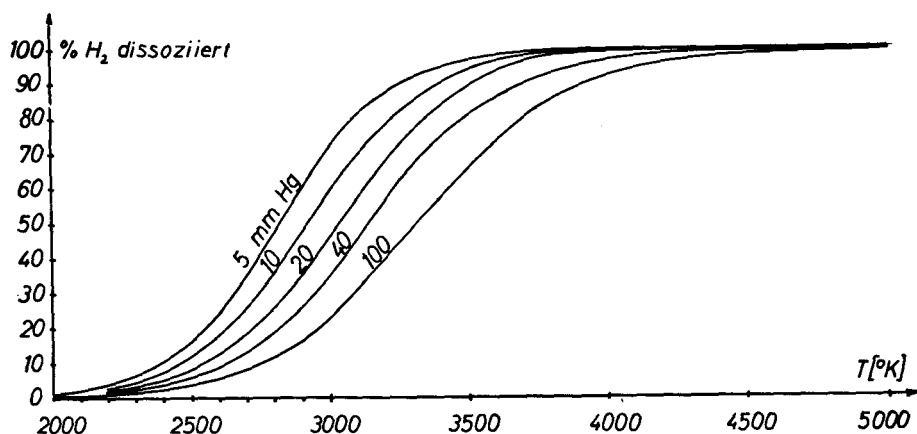


Abb. 1. Thermischer Dissoziationsgrad des Wasserstoffs in Atome in Abhängigkeit von Temperatur und Druck.

Wasserstoffatome würde das Oxyd reduziert werden und das dabei entstandene Wasser sofort wiederum das blaue Oxyd bilden. Innerhalb von Bruchteilen einer Sekunde wird auf diese Weise ein 0,2 mm starker Wolframdraht zerstört.

Wir haben früher die Reinigung des Wasserstoffs so durchgeführt, daß wir ihn aus der Bombe durch alkalische Permanganatlösung in eine Vorratsflasche strömen ließen, die mit einem Barometerverschluß versehen war und als Puffer diente. Von hier strömte der Wasserstoff durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure zu einem elektrisch beheizten Platindrahtkontakt, der zickzackförmig in einem Kühlmantel ausgespannt war und auf dunkler Rotglut gehalten wurde. Der Sauerstoff wurde hierin praktisch vollständig zu Wasser umgesetzt, das sich z. T. bereits am Kühlmantel abscheidet und in einem kleinen mit Schliff angesetzten Kölbchen gesammelt und von Zeit zu Zeit entfernt wurde.

Von dem Platinkontakt aus strömte der Wasserstoff durch eine zweite Waschflasche mit Schwefelsäure, einen Trockenturm mit Phosphorpentoxyd und durch ein Nadelventil über sorgfältig ausgeheiztes Kieselgel in das Aktivierungsgefäß. Wichtig ist, daß das bei etwa 300° ausgeheizte Kieselgel unter Wasserstoff erkalte; sonst werden leicht Spuren von Sauerstoff während des Betriebes abgegeben.

Die Verwendung von konz. Schwefelsäure hat sich bei uns nicht nachteilig bemerkbar gemacht.

Wir haben in der letzten Zeit die Reinigung insofern etwas geändert, als wir den Wasserstoff von der Vorratsbombe durch eine mit Aktivkohle gefüllte Hochdruckbombe von etwa 0,5 l Inhalt leiten und erst danach auf Atmosphärendruck entspannen. Gleichfalls sehr bewährt hat sich die Reinigung

an tiefgekühlter Aktivkohle in einer einfachen von E. Justi [6] angegebenen Anordnung. Bei der Verwendung von Reinwasserstoff der Firma Griesheim konnte auf die Waschung mit Permanganatlösung verzichtet werden. — Hinter dem Platinkontakt wurde zur weiteren Sicherung noch ein beheiztes Röhrchen mit Palladiumasbest eingefügt.

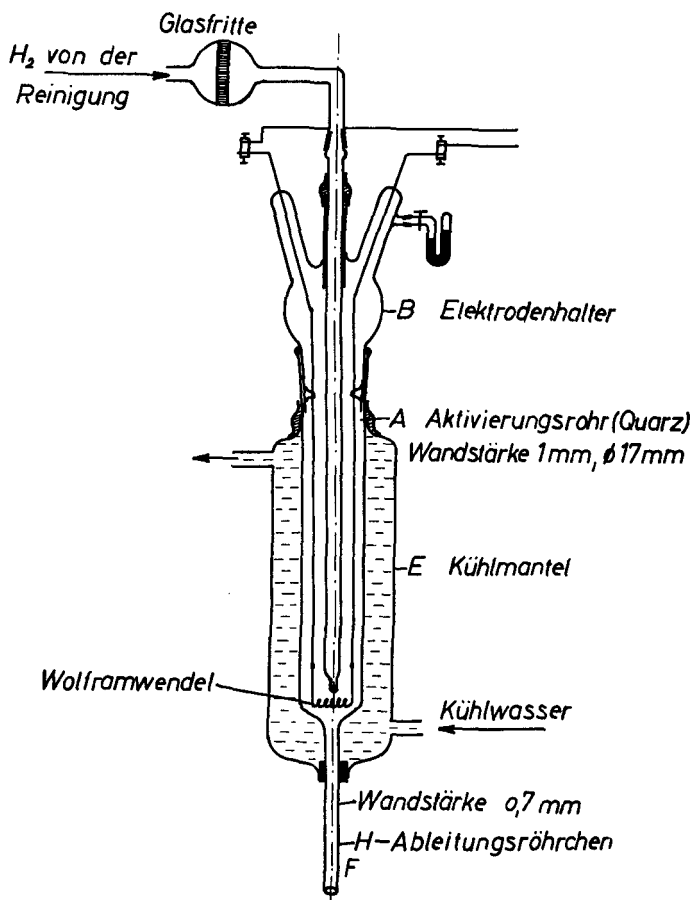


Abb. 2. Apparatur zur Darstellung atomaren Wasserstoffs bei Drucken von einigen Zentimetern Quecksilber.

Sehr zweckmäßig war ferner die Anordnung eines Glasfrittenfilters direkt vor dem Aktivierungsgefäß [7].

Die Strömungsgeschwindigkeit des Wasserstoffs wurde mit einem üblichen Strömungsmesser mit 2 umschaltbaren Kapillaren gemessen.

b) Das Aktivierungsgefäß kann aus Hartglas (z. B. Duran) gefertigt werden. Am besten bewährte sich ein 17 mm weites Quarzrohr, das unten in ein Rohr von 3 mm lichter Weite übergang und oben mit einem Hülssenschliff versehen war, in das die gläserne Halterung für die Stromzuführungen und die Wolframwendel eingesetzt werden konnte (Abb. 2), die drei angeschmolzene

Röhrchen trägt. In die beiden seitlichen Röhrchen sind Nickeldrähte für die Stromzuführung eingeschmolzen. In das mittlere Röhrchen ist ein Quarzrohr (etwa 5 mm lichte Weite) eingekittet, das den Wasserstoff auf die senkrecht zum Quarzrohr angeordnete Wendel leitet; es ist unten auf etwa 3 mm verjüngt, endet 3 mm oberhalb der Wendel, und trägt oben einen Kernschliff zur Verbindung mit der Wasserstoffreinigungsanlage.

Diese einfache Form des Aktivierungsgefäßes hat sich im Dauerbetrieb am besten bewährt. Es wird zwar nur ein Teil des Wasserstoffstroms auf Dissoziationstemperatur erhitzt, so daß nicht die errechneten Konzentrationen erhalten werden. Man kann natürlich höhere Konzentrationen erhalten, wenn man das Gefäß in Höhe der Wendel flachdrückt [8]. Jedoch wird dann die Gefäßwand thermisch so stark beansprucht, daß die antikatalytische Oberflächenschicht leidet und dadurch die Ausbeute stark absinkt, so daß ein Dauerbetrieb nicht möglich ist. Andere Formen der Aktivierungsgefäße z. B. mit einer Einschnürung, die die Ausbildung von Wirbeln nach oben verhindern sollte, brachten keine Verbesserung.

c) Die Wolframwendel wurde aus 0,2 mm starkem, ungeglühtem Draht (10 mm lang) auf einen Kern von 2 mm Durchmesser selbst gewickelt. Die Enden sind nach oben gebogen und 3fach verdreht. Sie werden an die Nickelzuführungen unter Zwischenlage eines kleinen Nickelschutzröhrchens unter Wasserstoff als Schutzgas mit Hilfe einer Punktschweißmaschine so angeschweißt, daß die Wendelachse senkrecht zum Zuführungsrohr für den Wasserstoff steht. Anklebmen hat sich nicht bewährt. Die Wendeln werden mit ansteigenden Stromstärken ausgeheizt. Da hierbei Verunreinigungen wegdamfen, heizt man in einem besonderen Gefäß von gleichen Dimensionen wie das Aktivierungsgefäß aus und setzt danach den Wendelhalter in das eigentliche Aktivierungsgefäß ein. Da die Wendeln beim Ausheizen dazu neigen, sich zu verziehen, werden die als Stromzuführung dienenden langen Nickeldrähte durch gläserne Halter abgestützt und in ihrer Lage fixiert. Das Zuführungsröhrchen für den Wasserstoff wird nach dem Ausheizen gleichfalls ausgewechselt. Es ist in gleicher Weise vergiftet wie das Aktivierungsgefäß (s. u. 4).

Schwierigkeiten durch Verdampfen des Wolframs sind auch bei den höchsten von uns benutzten Temperaturen von 2800 °K nicht aufgetreten.

d) Das Aktivierungsgefäß ist bis zum Schliff von einem Kühlmantel umgeben, dessen oberes Ende mit wenig Spiel über das Quarzgefäß geschoben wird. Die Abdichtung geschieht durch eine Siegellackkittung oder durch einen Gummischlauch. In gleicher Weise wird das Ableitungsröhrchen abgedichtet; es soll noch auf 3 bis 5 cm Länge vom Kühlwasser umflossen sein.

4. Das Aufbringen der antikatalytischen Schicht ist entscheidend für das befriedigende Arbeiten der Apparatur. Nach den Beobachtungen von H. v. Wartenberg und G. R. Schultze [9] verhindert ein Belag von konz. Phosphorsäure die Rekombination von Wasserstoffatomen an Glas. Da bei unseren Versuchen die geringsten Feuchtigkeitsspuren ausgeschlossen werden müssen, darf die vergiftete Schicht keinen merklichen Wasserdampfdruck besitzen. Durch Einbrennen von Phosphorsäure in die Wand können wir solche Schichten herstellen.

Das Aktivierungsgefäß wird zuerst mechanisch mit Sand und Bürste, dann mit frischbereiteter Chromschwefelsäure und zuletzt mit rauchender Salpetersäure sorgfältig gereinigt; danach wird das Gefäß mit reiner Phosphorsäure (etwa 20 bis 30%) mehrmals ausgespült. Nach dem Abtropfen, das unter sorgfältigem Ausschluß von Staub erfolgen muß, wird das Gefäß erst in der leuchtenden und dann in der entleuchteten Flamme eines Teclu- oder Gebläsebrenners ausgeheizt, bis die Wand einen grauen Belag zeigt. Dieser Belag darf auch nach tagelangem Liegen an der Luft keine Feuchtigkeit anziehen und nicht schmierig werden. Wenn er nicht absolut trocken bleibt, muß man noch einmal kräftig mit der entleuchteten Flamme bzw. dem Gebläse ausheizen. Quarzgefäße werden am besten zuletzt in der Leuchtgas-Sauerstoff-Flamme erhitzt. Schon auf Jenaer Glas, besonders aber auf Duran und vor allem auf Quarz zieht sich die Phosphorsäure beim Einbrennen oft in unregelmäßige Flecken zusammen. Deshalb wiederholt man die Vergiftung vorsichtshalber noch zwei- bis dreimal. Auf einen gleichmäßig grauen Überzug braucht kein Wert gelegt zu werden; auch die durchsichtig gebliebenen Stellen sind desaktiviert. Über die Zusammensetzung des Belages können wir noch keine näheren Angaben machen.

Ist ein Gefäß einmal gründlich behandelt worden, so genügt auch nach längerer Betriebsunterbrechung eine einmalige kurzzeitige, nochmalige Vergiftung, um das Gefäß brauchbar zu erhalten.

5. Die Bestimmung der Wasserstoff-Atomkonzentration erfolgt am einfachsten durch Messung der Rekombinationswärme in einem kleinen Kalorimeter. Der Strom aktivierten Wasserstoffs wird durch ein U-Rohr aus Kupfer geleitet, das mit Kupferdrahtnetzspiralen gefüllt ist, die durch kurzes Eintauchen in eine Silbernitratlösung einen mattschwarzen Silberbelag erhalten haben. Das Kupferröhrchen befindet sich in einem kleinen mit Wasser gefüllten Dewargefäß. Die Temperaturen wurden mit einem Beckmann-Thermometer bzw. bei genügend hohen Konzentrationen mit einem in  $\frac{1}{10}^{\circ}$  geteilten Thermometer gemessen.

Die im Kalorimeter entwickelte Wärme wird als Rekombinationswärme in Rechnung gestellt und daraus die Menge des dissoziierten Wasserstoffs (Dissoziationswärme 102,6 Kcal/Mol) errechnet. Voraussetzung ist, daß mit dem Gasstrom keine fühlbare Wärme eingeschleppt wird. Hiergegen ist man gesichert, solange sich das Ableitungsröhrchen des Aktivierungsgefäßes kalt anfühlt, was bei normalen Arbeiten der Apparatur stets der Fall ist. Gelangt gelegentlich einmal eine katalysierende Verunreinigung in dieses Röhrchen, so rekombiniert der atomare Wasserstoff. Das Röhrchen wird dann so heiß, daß man es nicht mehr anfassen kann und daß etwaige Siegellackkittungen dünnflüssig werden. Der durch das Röhrchen strömende Wasserstoff ist also im normalen Betriebszustand kalt, so daß wir gegen diese Art der Bestimmung der Atomkonzentration kein Bedenken haben.

6. Die Betriebsbedingungen und Betriebsergebnisse der Apparatur waren folgende:

a) Der Durchsatz lag zwischen 16 und 38 Nl/h. Wasserstoff, der Druck im Aktivierungsrohr zwischen 15 und 30 mm Hg; die meisten Versuche wurden bei 20 mm Hg ausgeführt.

b) Die Temperatur der Wolframwendel lag im allgemeinen zwischen 2500 und 2800 °K und wurde aus dem Widerstandsverhältnis  $R_t/R_0$  nach Pirani und Meyer [10] ermittelt. Man findet so aber nur eine mittlere Temperatur, da die Wendel in der Mitte stärker von dem Wasserstoff angeblasen wird und daher dort kühler ist; bei Rotglut kann man dies deutlich erkennen. Eine Temperaturbestimmung mit dem Pyrometer war wegen der matten Gefäßwand naturgemäß nicht möglich.

c) Die Energieausbeute der thermischen Wasserstoff-Dissoziation ist dadurch begrenzt, daß das Gas auf Dissoziationstemperatur aufgeheizt und nach erfolgter Dissoziation wieder auf Zimmertemperatur abgekühlt werden muß. Die thermische Energieausbeute wird bei abnehmendem Druck ( $T = \text{konst.}$ ) besser, sie beträgt z. B. bei 5 mm Hg und 2800 °K bzw. bei 20 mm Hg und 3100 °K rund 62%. Zur Berechnung wurden die Tafeln von Wagman, Rossini und Mitarbeitern [11] benutzt. Dabei ergibt sich, daß die theoretische Energieausbeute mit steigender Temperatur (unter konstantem Druck) durch ein Maximum geht. Dieses liegt bei Drucken von 20 mm Hg ungefähr bei 3500 °K. Der theoretische Energieaufwand — gegenläufig mit der Energieausbeute — beträgt bei 20 mm Hg und 2400 °K 469 Kcal, bei 3000 °K nur noch 160 Kcal pro Mol gespaltenen  $H_2$ .

Der praktische Energieaufwand liegt beträchtlich höher, da ein großer Teil der zugeführten Energie bei den hohen Temperaturen abgestrahlt wird. Es müssen — je nach den Betriebsbedingungen — 2,2 bis über 5 kWh pro Mol dissoziierten  $H_2$  aufgewendet werden, also das fünf- bis zwanzigfache des theoretischen Energieaufwandes.

d) Es lassen sich am Ausgang des Aktivierungsgefäßes Konzentrationen von etwa 15 Vol.-% an atomarem H erreichen (wir beziehen jedoch in dieser Arbeit alle Angaben auf den Anteil an  $H_2$ , der dissoziiert ist; das wären also etwa 7,5% dissoz.  $H_2$ ). Es hat sich aber gezeigt, daß die antikatalytische Schicht bei diesen H-Konzentrationen oft schon nach kurzer Zeit zerstört wird. Deshalb wird zweckmäßig bei geringerer Konzentration von z. B. 2 bis 4% gearbeitet; dies ist namentlich dann empfehlenswert, wenn man über mehrere Stunden gleichmäßige Betriebsbedingungen einhalten will.

Als Beispiel seien über einen Versuch nähere Angaben gemacht:

Aktivierungsrohr 17 mm l.  $\varnothing$ , flachgedrückte Form. Wendel: 0,2 mm  $\varnothing$ , 10 cm Drahtlänge.  $R_{20}$ : 0,171 Ohm.  $R_0$ : 0,156 Ohm. Betriebsbedingungen: 25 L/h.  $H_2$  von 20 °C, 760 mm Hg, Druck im Aktivierungsrohr 25 mm Hg. Elektrische Daten an der Wendel: 23,5 Volt, 8,5 A. Wendelwiderstand 2,76 Ohm.  $R_t/R_0 = 17,7$ ;  $T = 2540$  °K.

Wasserwert des Kalorimeters: 100 cal,  $\Delta t = 1,32^\circ/\text{Min.}$ , entsprechend 7,93 Kcal/h. Zur vollständigen Dissoziation der durchgesetzten 1,04 Mol  $H_2/h$  würden benötigt 105,8 Kcal. Dissoziiert sind demnach  $7,9/105,8 = 7,5\%$   $H_2$ . Bei 2540° und 25 mm Hg würden im Gleichgewicht etwa 9%  $H_2$  dissoziiert sein, d. h. rund 80% der möglichen Konzentration wurden erhalten. Dies war nur dadurch möglich, daß durch die flachgedrückte Form des Aktivierungsrohres praktisch aller Wasserstoff an die Wendel herangeführt und sehr rasch an die Verwendungsstelle gebracht wurde.

Unter gleichen elektrischen Betriebsbedingungen, jedoch bei einem Durchsatz von 31 l/h  $H_2$  und 20 mm Hg, wurden in einem runden Aktivierungsrohr 3,7% erhalten; die Konzentration war also nur halb so groß, konnte aber über mehrere Stunden konstant gehalten werden.

e) Um eine Kontrolle und Nacharbeit unserer Versuche zu erleichtern, geben wir folgende Zahlentafeln, die ohne umfangreiche Erläuterungen verständlich sind.

Zahlentafel 1

Dissoziationsgrad von  $H_2$  bei verschiedenen Drucken und Temperaturen:

Temp. ° K	Dissoziiert sind % $H_2$ bei einem Druck von		
	10	20	30 mm Hg
2530	13,5	9,2	8,0
2550	14,5	10,0	8,7
2580	16,0	11,5	9,9
2610	18,0	13,0	10,7
2680	23,0	17,7	14,0

Zahlentafel 2

Abhängigkeit der experimentellen H-Atomkonzentration von den Gefäßdimensionen:  
 $p = 20$  mm Hg; Belastung der Wendel 200 Watt

Aktivierungsgefäß	Durchsatz Nl $H_2$ /h	% $H_2$ dissoz.	Bemerkungen
17 mm $\varnothing$ abgeplattet .....	23,3	7,5	nur kurze Zeit konstant
17 mm $\varnothing$ rund .....	29	3,9	
22 mm $\varnothing$ „ .....	29	2,4	über mehrere Stunden konstant
28 mm $\varnothing$ „ .....	29	1,5	
28 mm $\varnothing$ „ *) .....	29	1,5	

Zahlentafel 3

Abhängigkeit der H-Konzentration von der Belastung der Wendel;  $p = 20$  mm Hg,  
 29 Nl  $H_2$ /h, Gefäß 17 mm  $\varnothing$  rund

Watt .....	176	185	194	200	242	278
% $H_2$ dissoz. ....	2,4	2,7	3,2	3,7	3,95	4,05

Zahlentafel 4

Abhängigkeit der H-Atomkonzentration vom Gas-Durchsatz  
 $p = 20$  mm Hg, 200 Watt, Gefäß 17 mm  $\varnothing$  rund

Durchsatz Nl/h .....	15	22,4	29	35,5
% $H_2$ dissoz. ....	2,4	3,2	3,8	4,1

f) Im Anschluß an die letzte Zahlentafel ist noch eine wichtige Frage zu erörtern; es ist bekannt, daß Wasserstoffatome rasch rekombinieren. Ist es dann überhaupt möglich, daß am Ausgang der Apparatur so hohe Konzentrationen erhalten werden, selbst wenn sich an der Wendel die errechneten Gleichgewichte annähernd einstellen?

Hierzu sei folgende Abschätzung gemacht: Die H-Rekombination erfolgt im Dreierstoß.

\*) Mit Einschnürung oberhalb der Wendel.



Es wird daher angesetzt:

$$-\frac{d[H]}{dt} = k_1 [H]^3 + k_2 [H]^2 [H_2]$$

Die Verweilzeit des Wasserstoffs zwischen Wendel und Ende des Ausführungsrohres berechnet sich aus dem Volumen des Aktivierungsrohres, das bei etwa 7 mm Abstand zwischen Wendel und Beginn des Ableitungsrohrchens, 17 mm Rohr- $\varnothing$  rund 1,7 cm<sup>3</sup> beträgt; das Volumen des Ableitungsrohrchens ist etwa 0,7 cm<sup>3</sup>. Bei einem Durchsatz von 17 Nl/h bei 30 mm Hg strömen etwa 120 cm<sup>3</sup>/sek, bei 31 Nl/h und 20 mm Hg etwa 330 cm<sup>3</sup>/sek unter Betriebsbedingungen durch die Apparatur. Die Verweilzeiten liegen also zwischen 0,007 und 0,02 Sekunden. Hierbei ist noch nicht berücksichtigt, daß das Gas unterwegs auf über 2000 °K aufgeheizt wird und dabei entsprechend expandiert. Rechnet man mit einer Durchschnittstemperatur von etwa 1000 °K (da das Gas ja nach dem Erhitzen wieder abgekühlt wird), so vermindern sich die Verweilzeiten auf rund  $\frac{1}{3}$ , d. h. auf etwa 2 bis 7 Millisekunden.

Trotz dieser kurzen Verweilzeiten sind die beobachteten Konzentrationen nicht zu erklären, wenn man für die Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  den von Steiner und Wicke [12] sowie Farkas und Sachsse bei ihren Rekombinationsversuchen gefundenen Wert von 1 bis  $3 \cdot 10^{16}$  cm<sup>6</sup> Mol<sup>-2</sup> sek<sup>-1</sup> einsetzt. Smallwood [13] hatte für die Konstante  $k_1$  einen Wert ähnlicher Größe gefunden, schätzt jedoch auf Grund seiner Versuche ab, daß  $k_2 \approx 1/50 k_1$  ist.

Unsere Versuchsanordnung ermöglicht die Bestimmung der Rekombinationsgeschwindigkeit im strömenden System dadurch, daß man nach verschiedenen Laufzeiten in Glasrohren (nach Wandvergiftung) die H-Atomkonzentration kalorimetrisch bestimmt. Hierüber werden wir an anderer Stelle berichten. Schon unsere ersten orientierenden Versuche, die durch die ausführliche Untersuchung bestätigt wurden (vgl. [7]), zeigten, daß  $k_2$  erheblich kleiner als  $2 \cdot 10^{16}$  cm<sup>6</sup> Mol<sup>-2</sup> sek<sup>-1</sup> sein muß. Bei 20 mm Hg Gesamtdruck fällt der Partialdruck der H-Atome von 0,6 auf 0,2 mm Hg in etwa 28 Millisekunden ab.

Mit einem solchen Wert der Rekombinationsgeschwindigkeit sind die gefundenen Ausbeuten verträglich.

g) Gegen die kalorimetrische Bestimmung von H-Atomen im strömenden System bei niederen Drucken sind berechnete Einwände gemacht worden (vgl. [9]). Die große Diffusionsgeschwindigkeit der H-Atome sorgt für eine so schnelle Nachlieferung an das Kalorimeter (in dem die Atomkonzentration Null ist), daß die Transportgeschwindigkeit der H-Atome viel größer als die makroskopische Strömungsgeschwindigkeit des Gasstromes ist.

Bei den von uns angewendeten Drucken trifft dieser Einwand nicht mehr zu. Während Smallwood [13] für 0,5 mm Hg den Diffusionskoeffizienten der H-Atome zu  $D_{0,5} = 3 \cdot 10^3$  cm<sup>2</sup>/sek angibt, errechnet sich gaskinetisch auf zwei verschiedenen Rechenwegen  $D_{20}$  zu 97 bzw. 83 cm<sup>2</sup>/sek.

Auch experimentell konnten wir zeigen, daß aus einem in 2 cm Entfernung vom Kalorimereintritt seitlich vorbeistreichenden Gasstrom mit etwa 5% freien H-Atomen keine meßbare Rekombinationswärme, d. h. praktisch keine H-Atome in das Kalorimeter gelangen.

h) Trotzdem war es notwendig, die H-Atom-Konzentrationen auf einem unabhängigen Wege nachzuprüfen. Da wir den atomhaltigen Wasserstoffstrom durch Lösungen leiten können, so kann man die Atome z. B. mit Ölsäure, wässriger Silbernitrat-Lösung usw. umsetzen und so ihre Konzentration bestimmen. Hierzu diente die in Abb. 3 wiedergegebene Anordnung.

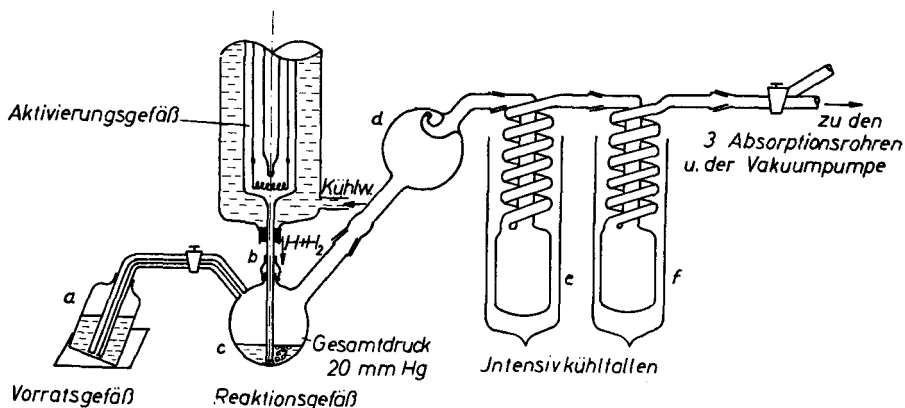


Abb. 3. Anordnung zur Behandlung von Flüssigkeiten oder Lösungen mit atomarem Wasserstoff.

a: Vorratsgefäß; b: Einleitungsrohr für teilweise dissoziierten Wasserstoff; c: Reaktionsgefäß; d: Tropfenfang; e, f: Kühlfallen zum Auffangen von Dämpfen.

Das Ableitungsröhrchen taucht in ein Reaktionsgefäß, das mit Flüssigkeit teilweise gefüllt ist, der Gasstrom geht über einen Tropfenfänger und zwei Tiefkühlfallen zur Pumpe. Mitgerissene bzw. verdampfte Flüssigkeit kann aus einem Vorratsgefäß über einem Kapillarheber in das Reaktionsgefäß nachgegeben werden.

Die Hydrierung der Ölsäure ist von einigen Nebenreaktionen begleitet: diese können analytisch erfaßt werden. Eine theoretisch mögliche Kettenreaktion der Hydrierung hätte zu hohe H-Konzentrationen vortäuschen können; die gleichzeitige kalorimetrische Überwachung konnte diese Reaktion aber ausschließen.

Die Hydrierung ergab Konzentrationen, die nahe bei den kalorimetrisch bestimmten lagen.

Die Reduktion von  $\text{AgNO}_3$ - und  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösungen ergab Konzentrationen zwischen 0,6 bis 0,8%, also gleichfalls eine Größenordnung von 1%, was grundsätzlich als Bestätigung wichtig ist.

Die anschließend bei gleichen Betriebsbedingungen durchgeführten kalorimetrischen Bestimmungen lagen aber höher. Der Grund dafür ist, daß die H-Atome mit den wässrigen Lösungen nicht schnell genug reagieren und so nicht vollständig erfaßt werden. Man sieht dies sehr gut, wenn man  $\text{KMnO}_4$ -Lösung reduziert; dabei wird von der roten Lösung etwas in den Tropfenfänger mitgerissen und dort nach einigen Minuten entfärbt. Dies ist ein neuer augenfälliger Beweis für die unerwartet große Lebensdauer des aktiven Wasserstoffes.

i) Auf Veranlassung von Herrn M. Bodenstein, dem wir für diese Anregung sehr dankbar waren, bestimmten wir die H-Konzentration durch Umsatz mit Brom-Dampf, da hierbei keine Nebenreaktionen zu hohe Werte vortäuschen können.

Die Reaktionsgefäße hierbei wurden mehrfach variiert; wir verwendeten sowohl Glasrohre von etwa 20 mm l.  $\varnothing$  als auch runde und längliche Kolben bis 4 Liter Inhalt. Es ließ sich nicht vermeiden, daß H-Atome entweder durch Wandrekombination oder durch Rekombination im Gasraum der Reaktion mit Brom entzogen wurden. Deshalb wurde mit nicht zu hohen H-Konzentrationen gefahren. Der Umsatz mit Brom ergab H-Konzentrationen von 0,5 bis 0,9%. Die kalorimetrischen Parallelbestimmungen ergaben etwa dreimal so hohe Werte, z. B. 1,7% gegen 0,58%, 2,4% gegen 0,75% bei der Bromreaktion in großen Gefäßen. Diese Abweichung deuten wir als Rekombination der H-Atome vor ihrem Umsatz mit Brom. Die kalorimetrische Messung ergibt die im Gas aufgespeicherte Dissoziationsenergie u. E. richtig.

### Zusammenfassung

Es wird eine Apparatur beschrieben, die bei Drucken von einigen Zentimetern Quecksilber einen Wasserstoffstrom liefert, der mehrere Volum-Prozente aktiven (atomaren) Wasserstoffs enthält. Der Wasserstoff wird an einer hocherhitzten Wolframwendel teilweise dissoziiert, an einer die Rekombination nicht katalysierenden Wand abgekühlt und schnell (innerhalb weniger Milli- bis Centi-Sekunden) einem Reaktionsgefäß zugeführt. Kurzzeitig sind 7,5%, im Dauerbetrieb 4 bis 5%, dissoziierten Wasserstoffs erreicht worden nach kalorimetrischer Messung. Chemische Konzentrationsbestimmungen ergeben um den Faktor  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{3}$  kleinere Werte. Auch die niedrigsten von uns gemessenen Konzentrationen sind mit einem Teil der bisher vorliegenden Bestimmungen der Rekombinationsgeschwindigkeit von Wasserstoffatomen nicht vereinbar. Eigene Versuche ergeben Lebensdauern, die mit unseren übrigen Befunden im Einklang sind. Die mit der beschriebenen Apparatur erhältlichen Mengen und Konzentrationen ermöglichen die Anwendung des atomaren Wasserstoffs in präparativem Ausmaß.

Wir haben für die Unterstützung nach vielen Seiten zu danken; die beiden Erstgenannten vor allem Herrn Prof. Dr. Pummerer/Erlangen, dem „Nürnberger Sonderfond“, sowie den Firmen Siemens-Reiniger und TeKaDe für Überlassung von Apparaten.

### Literatur

- [1] H. Kroepelin u. E. Vogel, Z. anorg. allg. Chem. 229 (1935) 1.
- [2] H. Kroepelin u. E. Vogel, Ber. d. Dtsch. Chem. Gesellsch. 68 (1935).
- [3] H. Kroepelin u. E. Vogel, Naturwiss. 20 (1932), S. 821; DRP 608 115.
- [4] I. Langmuir, Transact. Amer. Elektrochem. Soc. 20 (1911); S. 225; Journ. Am. Chem. Soc. 39 (1912), S. 860.
- [5] H. Zeise, Z. Elektrochemie angew. physik. Chem. 40 (1934), S. 885.
- [6] Herrn E. Justi danken wir für diese Mitteilung.
- [7] G. Kremser, Dissertation Braunschweig 1951.
- [8] Diesen Vorschlag machte uns Herr P. W. Schenk.
- [9] H. v. Wartenberg und G. R. Schultze, Z. physik. Chem. (B) 6 (1929), S. 261.
- [10] M. Pirani und Meyer, Landolt-Börnstein II, S. 1151.
- [11] N. B. S. RP 1634; wiedergegeben z. B. bei E. Schmidt, Thermodynamik, 4. Aufl. 1950, S. 458.
- [12] W. Steiner u. I. W. Wicke, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931), S. 817. L. Farkas u. H. Sachsse, Z. physik. Chem. B 27 (1934), S. 111.
- [13] H. M. Smallwood, Journ. Am. Chem. Soc. 51 (1929), S. 11985. F. Amdur u. A. L. Robinson, ebendort 55 (1933), S. 1395.